

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230806

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 9 F 9/35			G 0 9 F 9/35	
B 3 2 B 7/02	1 0 3		B 3 2 B 7/02	1 0 3
	1 0 4			1 0 4
9/00			9/00	A
15/01			15/01	E
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-319046  
 (62) 分割の表示 特願平8-62794の分割  
 (22) 出願日 平成8年(1996)3月19日

(31) 優先権主張番号 特願平7-88797  
 (32) 優先日 平7(1995)3月22日  
 (33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-88798  
 (32) 優先日 平7(1995)3月22日  
 (33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-88799  
 (32) 優先日 平7(1995)3月22日  
 (33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000003193  
 凸版印刷株式会社  
 東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 福吉 健蔵  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 木村 幸弘  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 古賀 修  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

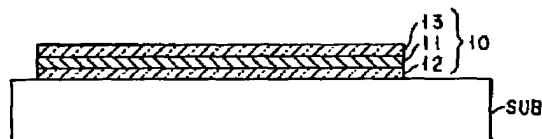
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極板およびこれを用いた液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 薄膜で良好な導電性を示し、しかも経時劣化が少なく保存安定性に優れた導電膜を備えた電極板を提供する。

【解決手段】 銀系薄膜(11)をベースとし、その両面に酸化インジウムと銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物との混合酸化物からなる透明酸化物薄膜(12, 13)を形成する。各薄膜(11, 12, 13)は、互いに位置整合した電極パターンにパターンニングされている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 の面および該第 1 の面と対向する第 2 の面を有する銀系金属材料からなる銀系薄膜、該銀系薄膜の第 1 の面上に形成された第 1 の透明酸化物薄膜、および該銀系薄膜の第 2 の面上に形成された第 2 の透明酸化物薄膜を備え、該第 1 および第 2 の透明酸化物薄膜は、それぞれ独立して、インジウム酸化物からなる第 1 の金属酸化物材料と、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物からなる第 2 の金属酸化物材料とを含有する混合酸化物で形成されている多層導電膜であつて、上記銀系薄膜、第 1 の透明酸化物薄膜および第 2 の透明酸化物薄膜が互いに位置整合した電極パターンにパターニングされた多層導電膜を基板上に備えた電極板。

【請求項 2】 銀との固溶域を持たない金属元素が、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、ハフニウム、セリウム、ビスマス、ゲルマニウム、ケイ素、クロム、およびそれらの 2 またはそれ以上の組み合わせからなる群の中から選ばれる請求項 1 記載の電極板。

【請求項 3】 銀との固溶域を持たない金属元素が、インジウム元素との合計原子量の 5 ないし 50 原子%を占める請求項 1 または 2 記載の電極板。

【請求項 4】 銀系金属材料が、銀元素と、銀元素のマイグレーションを防止する異種元素との合金である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載の電極板。

【請求項 5】 異種元素が、アルミニウム、銅、ニッケル、カドミウム、金、亜鉛、マグネシウムおよびこれらの 2 またはそれ以上の組み合わせよりなる群の中から選ばれる請求項 4 記載の電極板。

【請求項 6】 異種元素が、スズ、インジウム、チタン、セリウム、ケイ素およびこれらの 2 またはそれ以上の組み合わせよりなる群の中から選ばれる請求項 4 記載の電極板。

【請求項 7】 銀系薄膜が、2 ないし 20 nm の厚さを有する請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載の電極板。

【請求項 8】 銀系金属材料が、0.1 ないし 3 原子%の銅または金を含有する請求項 7 記載の電極板。

【請求項 9】 第 1 および第 2 の透明酸化物薄膜が、それぞれ、2.1 以上の高い屈折率を有する請求項 8 記載の電極板。

【請求項 10】 銀との固溶域を実質的に持たない金属元素が、セリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、およびこれらの 2 またはそれ以上の組み合わせよりなる群の中から選ばれる請求項 9 記載の電極板。

【請求項 11】 銀との固溶域を実質的に持たない金属元素が、セリウムまたはチタンを包含する請求項 10 記載の電極板。

【請求項 12】 多層導電膜が、最小幅 50 nm 以下の細線部位を有する電極パターンを有する請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項記載の電極板。

【請求項 13】 観察者側電極板と、これに対向して配置された背面側電極板と、これら電極板の間に封入された液晶物質とを備え、該観察者側電極板および背面側電極板の少なくとも一方が請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項記載の電極板により構成されていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 14】 銀系薄膜が、50 nm 以上の厚さを有する請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載の電極板。

【請求項 15】 透明電極を備える観察者側電極板と、これに対向して配置され、光反射性電極を備える背面電極板と、これらの電極板の間に封入された液晶物質とを備え、該背面電極板が請求項 14 記載の電極板により構成されていることを特徴とする液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電極板およびこれを用いた液晶表示装置に係り、特には保存安定性に優れた多層導電膜を備えた電極板およびこれを用いた液晶表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガラス、プラスチックフィルム等の基板上に、透明電極膜、または反射性電極膜が設けられた電極板は、液晶ディスプレイ等の各種表示装置の表示用電極や表示装置の表示画面から直接入力する入出力電極等に広く使用されている。

【0003】例えば、液晶表示装置に使用される透明電極板は、ガラス基板と、このガラス基板上の画素部位に設けられ、画素毎にその透過光を赤、緑、青にそれぞれ着色するカラーフィルター層と、上記ガラス基板上の画素と画素との間の部位（画素間部位）に設けられ、この画素間部位からの光透過を防止する遮光膜と、上記カラーフィルター層の全面に設けられた保護層と、この保護層上に成膜された透明電極と、この透明電極上に成膜された配向膜とによりその主要部が構成されている。透明電極は、スパッタリングにより成膜され、所定のパターンにエッチングされた透明導電膜により構成されている。

【0004】この透明導電膜としては、その高い導電性故に、酸化インジウム中に酸化スズを添加した ITO 薄膜が広く利用されており、その比抵抗はおよそ  $2.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、透明電極として通常適用される 240 nm の膜厚の場合、その面積抵抗はおよそ  $10 \Omega / \square$  である。

【0005】また、ITO 以外にも、酸化スズ薄膜、酸化スズに酸化アンチモンを添加した薄膜（ネサ膜）、酸化亜鉛に酸化アルミニウムを添加した薄膜等が知られているが、これらはいずれも上記 ITO 薄膜よりその導電性が劣り、また、酸やアルカリ等に対する耐薬品性あるいは耐水性等が不十分なため一般には普及していない。

【0006】ところで、上記ディスプレイ装置や入出力

装置においては、近年、画素密度を増大させて緻密な画面を表示することが求められ、これに伴って上記透明電極パターンの緻密化が要求されており、例えば $100\mu\text{m}$ 程度のピッチで上記透明電極の端子部を構成することが要求されている。また、液晶ディスプレイ装置において基板に液晶駆動用 IC が直接接続される方式 (COG) においては、配線が幅 $20\sim 50\mu\text{m}$ という細い幅の部分の有することがあり、従来にはない高度のエッチング加工適性と高い導電性 (低い抵抗率) が要求されている。このような要求には、上記 ITO 材料は応えることができない。

【0007】またその一方で、表示画面の大型化も求められており、このような大画面について上述したような緻密パターンの透明電極を形成し、しかも液晶に十分な駆動電圧を印加できるようにするためには、上記透明電極として $5\Omega/\square$ 以下という高い導電性を有する透明導電膜を使用する必要がある。また、これに加えて、STN 液晶などを利用した単純マトリックス駆動方式の液晶表示装置において 16 階調以上の多階調表示を行う場合には、 $3\Omega/\square$ 以下というさらに低い面積抵抗が要求されている。このような要求にも、上記 ITO 材料は応えることができない。

【0008】ところで、銀は、金属の中で、導電率が最も高い金属であり、薄膜に形成しても十分な透明性と導電性とを確保できる。例えば $5\sim 30\text{nm}$ の厚さにおいて、銀は、可視光を十分に透過する透明性と、約 $2\sim 5\Omega/\square$ の面積抵抗率を示す。したがって、銀は、上記低抵抗率要求を満たす導電材料として有望である。

【0009】しかしながら、銀は、空気中室温で放置すると、1週間程度で損傷を受ける。より具体的には、銀は、空気中に存在する硫黄化合物や水と反応してその表面に硫化物や酸化物が生成し、劣化してしまう。このようなことから、銀は、また、アルミニウムより反射率が高くコントラストの高い画面表示が可能であるにもかかわらず、反射型液晶表示装置の光反射性金属電極として、または光反射板としては常用されていない。

【0010】これに対し、特開昭 63-173395 号、特開平 1-12663 号、特開平 2-37326 号、および 1982 年日本で開催された第 7 回 ICVM において、銀薄膜の表裏面に ITO 薄膜又は酸化インジウム薄膜 (IO 薄膜) を形成した 3 層構造の透明多層導電膜が提案されている。この 3 層構造の透明多層導電膜はおよそ $5\Omega/\square$ 程度の低い面積抵抗率を有しており、その高い導電性を生かして上記透明電極への応用が期待された。

【0011】しかしながら、上記従来の 3 層構造の導電膜においても、なお、銀の薄膜が、空気中室温で 2 週間経過すると、積層界面等から侵入した空気中の水分と化合して、その表面に酸化物を生成してシミ状の欠陥を生じ、例えば液晶表示装置の透明電極に適用した場合に

は、その表示画面に表示欠陥等を生じさせ易いという問題点があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、薄膜で良好な導電性を示し、しかも経時劣化が少なく保存安定性に優れた導電膜を備えた電極板を提供することを課題とする。また、本発明のさらなる課題は、そのような電極板を備えた液晶表示装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記課題は、第 1 の面および該第 1 の面と対向する第 2 の面を有する銀系金属材料からなる銀系薄膜、該銀系薄膜の第 1 の面上に形成された第 1 の透明酸化物薄膜、および該銀系薄膜の第 2 の面上に形成された第 2 の透明酸化物薄膜を備え、該第 1 および第 2 の透明酸化物薄膜は、それぞれ独立して、インジウム酸化物からなる第 1 の金属酸化物材料と、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物からなる第 2 の金属酸化物材料とを含有する混合酸化物で形成されている多層導電膜であって、上記銀系薄膜、第 1 の透明酸化物薄膜および第 2 の透明酸化物薄膜が互いに位置整合した電極パターンにパターニングされた多層導電膜を基板上に備えた電極板により達成される。

【0014】また、本発明によれば、観察者側電極板と、これに対向して配置された背面側電極板と、これら電極板の間に封入された液晶物質とを備え、該観察者側電極板および背面側電極板の少なくとも一方が本発明の電極板により構成されている液晶表示装置が提供される。

【0015】さらに本発明によれば、透明電極を備える観察者側電極板と、これに対向して配置され、光反射性電極を備える背面電極板と、これらの電極板の間に封入された液晶物質とを備え、該背面電極板が本発明の多層導電膜であって光反射性の導電膜を備えた電極板により構成されている液晶表示装置が提供される。

【0016】本発明者らは、薄膜で良好な導電性を示し、しかも経時劣化がなく保存安定性に優れた多層導電膜を開発すべく鋭意検討を重ねたところ、銀系薄膜の両面に形成される透明酸化物薄膜として、ITO 薄膜や IO 薄膜の代わりに、酸化インジウムと酸化セリウムや酸化チタン等の所定の金属酸化物との混合酸化物を使用すると、得られる多層導電膜は極めて高い安定性、耐温性を有することを見い出した。本発明者らは、この知見に基づいてさらに研究を進めた結果、銀系薄膜の両面に形成される透明酸化物薄膜として、インジウム酸化物と、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物との混合酸化物を使用することにより、所期の目的を達成できることを見い出した。本発明の電極板は、この多層導電膜を各薄膜が互いに位置整合した電極パターンにパタ

ーニングされた状態で基板上に備える。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、添付の図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、基板上に設けられた本発明の3層構造の多層導電膜10の断面を示すものである。この多層導電膜10は、銀系金属材料で形成された銀系薄膜11、銀系薄膜11の第1の面（後面）に形成された第1の透明酸化物薄膜12および銀系薄膜11の第2の面（前面）に形成された第2の透明酸化物薄膜13により構成される。多層導電膜10は、基板SUB上に形成されている。

【0018】第1および第2の透明酸化物薄膜12および13は、いずれも、インジウム酸化物からなる第1の金属酸化物材料と、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物からなる第2の金属酸化物材料とを含有する混合酸化物で形成されている。なお、第1および第2の透明酸化物薄膜12および13は、同一の材料で形成される必要はないが、同一の材料で形成することが、多層導電膜10の製造上好都合である。

【0019】本発明において、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素とは、室温（25℃）において、銀との固溶量が10原子%以下の金属元素を意味する。そのような金属元素としては、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、タンタル（Ta）、ニオブ（Nb）等の高融点遷移金属、セリウム（Ce）等のランタニド元素、ビスマス（Bi）、ゲルマニウム（Ge）、ケイ素（Si）等の半金属、およびクロム（Cr）等を例示することができる。これら金属元素は、単独でも、2以上の組み合わせの形態でも利用することができる。

【0020】本発明はいかなる理論にも拘束されるものではないが、銀系薄膜11の両面に、銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物をインジウム酸化物に配合した混合酸化物を適用することにより、銀系薄膜11中の銀元素とインジウム元素との固溶化、および銀元素の両透明酸化物薄膜中へのマイグレーションが阻止され、もって当該多層導電膜の経時安定性・耐湿性を向上させるものと信じられる。

【0021】第2の金属酸化物材料の量は、その金属元素部分、すなわち銀との固溶域を実質的に持たない金属元素が、第1の金属酸化物材料のインジウム元素部分との合計原子量の5%以上の割合を占めるような量であることが好ましい。銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の量が5原子%未満であると、第2の金属酸化物材料の添加効果が十分でない傾向にある。銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の量は、インジウムとの合計原子量の10原子%以上であることがさらに好ましい。

【0022】他方、第2の金属酸化物の量は、その金属元素部分、すなわち銀との固溶域を実質的に持たない金属元素が、第1の金属酸化物のインジウム元素部分との原子量の合計の50%以下の割合を占めるような量であ

ることが好ましい。銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の量が50原子%を超えると、得られる酸化物薄膜は銀系薄膜との密着性が低下する傾向にある。また、そのような多量の元素が存在すると、以後詳述する、その成膜に使用するターゲットの加工が困難になって割れやすく、また成膜速度が低下する傾向にある。銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の量は、インジウムとの合計原子量の40原子%以下であることがさらに好ましく、30原子%以下であることが最も好ましい。

【0023】第1および第2の透明酸化物薄膜12および13は、いずれも、30ないし100nmの厚さを有することが好ましい。その厚さが100nmを超えると、その酸化物薄膜の表面における反射光と、銀系薄膜11表面における反射光が干渉して色を生じる。

【0024】銀系薄膜11は、銀単独で形成されていてもよいが、銀のマイグレーションを防止するために、銀のマイグレーションを防止する銀以外の異種元素を含有することが好ましい。そのような異種元素の例を挙げると、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、カドミウム（Cd）、金（Au）、亜鉛（Zn）、マグネシウム（Mg）、スズ（Sn）、インジウム（In）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、セリウム（Ce）、ケイ素（Si）、鉛（Pb）、およびパラジウム（Pd）である。これらの元素のうち、アルミニウム、銅、ニッケル、カドミウム、金、亜鉛およびマグネシウムは、導電率を向上させる効果をも有し、スズ、インジウム、チタン、ジルコニウム、セリウムおよびケイ素は、酸化物薄膜12、13との密着性を向上させる効果をも有する。金は、銀系薄膜11の安定化にも寄与するので特に好ましい。

【0025】このような異種元素は、0.1ないし3原子%の割合で銀系薄膜11中に含まれることが好ましい。その量が0.1原子%未満の場合には、銀のマイグレーション防止効果が十分に発揮されず、他方3原子%を超えると、銀系薄膜11の導電率が低下する傾向にある。特に金は、3原子%を超えると、エッチングの際に、エッチング残渣を残す傾向にある。金は2.5原子%以下の割合で含まれることが好ましい。

【0026】銀系薄膜11は、満足し得る導電率を確保するためには、2nm以上の厚さを有することが好ましい。加えて、この銀系薄膜11の厚さは、多層導電膜10が、透明電極として使用されるか、光反射性電極として使用されるかによっても異なる。

【0027】図5および図6は、基板SUBとしてガラス基板（屈折率 $n=1.5$ ）を用い、その上に、それぞれ屈折率 $n=2.3$ で膜厚40nmの第1および第2の透明酸化物薄膜12および13で銀系薄膜11を挟持した構造の多層導電膜10を形成し、その銀系薄膜11の厚さを変えた場合の多層導電膜の反射率Rおよび透過率Tの変化を示すものであって、図5は、銀系薄膜12の厚さを

10 nm (曲線 a)、15 nm (曲線 b)、20 nm (曲線 c) および 50 nm (曲線 d) とした場合の結果を、図 6 は、銀薄膜 11 の厚さを 50 nm (曲線 d)、75 nm (曲線 e)、100 nm (曲線 f) および 200 nm (曲線 g) とした場合の結果を示している。図 5 および図 6 において、各曲線を示す符号の次の括弧内の記号 T は、透過率を、記号 R は反射率を示す。

【0028】図 5 からわかるように、銀薄膜 11 の厚さが 20 nm までであると、多層導電膜は、透過率約 80 % 以上を示す透過主体の分光特性を示す。また、図 6 からわかるように、銀薄膜 11 の厚さが 50 nm 以上となると、多層導電膜は、反射率約 80 % 以上を示す反射主体の分光特性を示すようになる。特に銀薄膜の厚さが 75 nm 以上となると、多層導電膜の反射率がほぼ飽和し、透過率がほぼ 0 となり、200 nm では反射率がまったく飽和してしまう。

【0029】図 1 に戻って、本発明の多層導電膜 10 は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等のデポジション技術を用いて好適な基板 SUB 上に形成することができる。

【0030】特に、透明酸化物薄膜 12、13 は、スパッタリング技術で作製することが好ましく、特に当該透明酸化物薄膜を形成する際に、銀系薄膜 11 が存在している場合には、DC スパッタリング、RF-DC スパッタリング技術等の直流スパッタリング技術で作製することがさらに好ましい。高周波スパッタリングを用いると、基板 SUB が加熱されて、銀系薄膜 11 中の銀のマイグレーションが生じ、銀系薄膜 11 が球状に変形するばかりでなく、酸素プラズマが発生し、同様に、銀のマイグレーションとその結果としての銀系薄膜の球状変形を伴う。

【0031】基板 SUB の温度は、銀系薄膜 11 が存在している場合には、当該銀系薄膜中の銀のマイグレーションを防止するために、できるだけ低い温度、好ましくは 180 °C 以下、より好ましくは 120 °C 前後の温度に設定する。この温度は、室温であってもよい。

【0032】スパッタリング装置内は、銀系薄膜 11 中の銀のマイグレーションを防止するために、水分が存在しないことが好ましい。さて、基板 SUB 上に多層導電膜 10 を形成する前に、基板 SUB を浄化する。この浄化は、基板 SUB の材料の種類に応じて、イオンボンバード、逆スパッタリング、アッシング、紫外線洗浄、グロー放電処理等によって行うことができる。

【0033】スパッタリング技術等により透明酸化物薄膜 12、13 を形成するために使用するターゲットは、第 1 の金属酸化物材料、すなわちインジウム酸化物の粉末と第 2 の金属酸化物材料の粉末、すなわち銀との固溶域を実質的に持たない金属元素の酸化物の粉末との混合物に、パラフィンのようなバインダー、分散剤、溶媒 (通常、水) を適宜加え、ボールミルなどの粉砕・混合

装置中で、好ましくは酸化物粉末が 2 μm 以下の平均粒径を持つようになるまで、すなわち通常 10 ~ 40 時間混合・粉砕する。得られた微細粉末混合物を好ましくは 50 ~ 200 kg/cm<sup>2</sup> の圧力下でプレス成形し、酸素雰囲気下で焼成する。この焼成によりバインダーや分散剤等の不要成分が除去され、緻密な焼結体を得られる。焼成温度は、緻密な焼結体を得るためには、1000 °C 以上の温度が好ましい。より好ましくは 1200 °C 以上、1800 °C 以下の温度である。焼成温度が 1800 °C を超えると、第 2 の金属酸化物が溶融して銀系薄膜 11 との不希望の反応を引き起こし、多層導電膜の導電性や透明酸化物薄膜の光透過性を低下させる傾向にある。

【0034】こうして得られたターゲットは、その形状が不適当である場合には、研削盤で研削したり、ダイヤモンドカッター等による切断等で整形することができる。ターゲットの組成は、所望の透明酸化物薄膜 12、13 の組成と同じにする。すなわち、ターゲットの組成と同じ組成の透明酸化物薄膜が得られる。なお、ターゲットの導電性、密度、強度などを調節するために、スズ、マグネシウム、亜鉛、ガリウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、アンチモン、ビスマス、チタン等の元素の酸化物を少量加えてもよい。これらの添加物は、形成される透明酸化物薄膜 12、13 中に導入されることがあるが、それらに悪影響を及ぼさない少量の量的割合でターゲットに添加することが好ましい。

【0035】銀系薄膜 11 は、成膜速度が大きく、透明酸化物薄膜 12、13 と同じであるため同一装置で透明酸化物薄膜 12、13 と連続して成膜が可能である故、直流スパッタリング技術で作製することが好ましい。

【0036】銀系薄膜 11 をスパッタリングにより作製するために使用されるターゲットは、銀のみからなるターゲット、または銀と、銀のマイグレーションを防止する異種元素とを含有するターゲットである。銀と異種元素とを含有するターゲットは、好ましくは銀と異種元素との合金の形態にあるが、銀に異種元素のチップを埋め込んだ形態であってもよい。ターゲットの組成は、所望の銀系薄膜 11 の組成と同じである。

【0037】上記各条件の下で基板 SUB 上に第 1 の透明酸化物薄膜 12、銀系薄膜 11 および第 2 の透明酸化物薄膜 13 を順次形成した後、この多層膜を 200 °C 以上の温度でアニーリング処理に供することが好ましい。このアニーリング処理により多層膜の導電性がさらに向上する。

【0038】透明酸化物薄膜 12、13 と銀系薄膜 11 とは、いずれも、硝酸系エッチング液によるエッチング処理により好ましくパターニングすることができる。すなわち、基板 SUB 上に本発明に係る多層導電膜 10 を成膜した後、最上層の透明酸化物薄膜 13 上に、通常使用されているレジストを塗布し、このレジスト膜を所望

の電極パターン形状に形成する。このレジストパターンから露出した部位を硝酸系エッチング液によってエッチングすることにより、上記 3 層の薄膜が互いに位置整合したパターン形状にパターニングすることが可能である。

【0039】このエッチング液としては、硝酸を単独で使用することもできるが、塩酸、硫酸、酢酸等の酸を硝酸に添加してなる混酸を用いてもよい。エッチング液は、硫酸と硝酸との混酸であることが好ましい。硫酸が透明酸化物薄膜を優先的に溶解し、硝酸が銀系薄膜を優先的に溶解する。この硫酸と硝酸との混酸の場合、硫酸濃度は硝酸濃度よりも高いことが好ましい。これにより、透明酸化物薄膜と銀系薄膜とのサイドエッチング速度が相違するにもかかわらず、これら薄膜のサイドエッチング量を一致させ、これら薄膜のパターン形状を整合させることができるのである。好ましくは、硫酸と硝酸との重量比 100:0.05 ないし 100:50 の混酸を用いることができる。エッチング液には、硫酸アンモニウム、パーオキシ硫酸アンモニウム、硫酸カリウム等の硫酸塩、硝酸アンモニウム、硝酸セリウムアンモニウム等の硝酸塩、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の塩化物、酸化クロム、酸化セリウム、過酸化水素等の酸化剤、その他酢酸、セレン酸、リン酸、アルコール、界面活性剤等を適宜添加することができる。エッチングは、30℃の温度で 40~60 秒間で行うことができる。このエッチング処理により、0~4 μm 程度のサイドエッチング幅をもって、最小幅 20 ないし 50 μm の細線部を有する電極パターンをパターン形状の乱れなく形成することができる。

【0040】このように多層導電膜をエッチングした場合、エッチングされた側端面を水分による劣化から保護するために、防湿性透明薄膜を形成することが好ましい。図 2 は、電気絶縁性の防湿性透明薄膜 21 で保護された形態にある本発明の多層導電膜 10 を示している。図 2 において、基板 SUB 上に形成された各多層導電膜 10 は、それぞれ、上記エッチングにより、例えば図の紙面と直交する方向に延びるストライプ状に形成され、そのエッチングされた側面を含めて全体が防湿性透明薄膜 21 により覆われている。

【0041】防湿性透明薄膜 21 は、防湿性が高い故にケイ素、チタン、ジルコニウム、タンタルなどの金属の酸化物で形成することが好ましい。このような金属酸化物としては、ケイ素の酸化物が特に好ましい。

【0042】防湿性透明薄膜 21 は、透明酸化物薄膜 13 との合計厚さで、20 nm 以上であることが好ましい。加えて、防湿性透明薄膜 21 は、透明酸化物薄膜 13 との合計厚さで、100 nm 以下であることが好ましい。この合計厚が 100 nm を超えると当該保護膜表面での反射光と銀系薄膜 11 での反射光が干渉して着色する。防湿性透明薄膜 21 は、通常、20 nm~70 nm

の厚さで形成される。防湿性透明薄膜 21 は、透明酸化物薄膜 12、13 の成膜技術と同様の技術により形成することができる。なお、防湿性透明薄膜 21 を形成した場合、上に述べた導電性向上のためのアニール処理は、この薄膜 21 を形成した後に行う。

【0043】本発明の多層導電膜は、各種液晶表示装置の透明電極として、あるいは光反射性電極として利用することができる。なお、図 1 は、以後図 3 および図 4 に関して説明するように基板 SUB が透明であり、かつ多層導電膜 10 が透明であるときには透明電極板の基本構造を示す一方、以後図 4 に関して説明するように多層導電膜 10 が光反射性であるときには光反射性電極板の基本構造を示すものでもある。

【0044】図 3 は、透過型液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。図 3 に示す透過型液晶表示装置 30 は、スペーサ SP により所定の間隔をもって対向配置された一対の透明基板 31 および 41 を有する。透明基板 31 は、観察者側に位置し、透明基板 41 は、その背面側に位置する。観察者側透明基板 31 の透明基板 41 と対面する面上には、画素部位に設けられ、画素毎にその透過光を赤、緑、青に着色する一群のカラーフィルター CF<sub>1</sub>~CF<sub>n</sub>。(以下、これらを総称してカラーフィルター CF ということがある) からなるカラーフィルター層 32 が形成され、その上には、保護層 33 が形成されている。通常、画素と画素との間の画素間部位には、この部位からの光の透過を防止する遮光膜 (図示せず) が形成されている。保護層 33 の上には、所定の間隔をもって形成された複数のストライプ状の透明電極 (図 3 では 1 つの透明電極しか見えない) 34 が形成され、その上には配向膜 35 が形成されている。透明電極 34 の液晶セルから透明基板 31 上に延在する部分には、液晶駆動用 IC チップ CP が設けられている。

【0045】透明基板 31 のもう一方の面には、偏光膜 36 が設けられている。背面側透明基板 41 の透明基板 31 と対面する面上には、それぞれ一定の間隔をもって、透明電極 34 の延出方向と直交する方向に延出する透明電極 42<sub>1</sub>~42<sub>n</sub>。(以下、これらを総称して透明電極 42 ということがある) が形成され、その上には配向膜 43 が形成されている。

【0046】透明基板 41 のもう一方の面には、偏光膜 44 が設けられている。透明基板 31 および 41 は、光透過性材料で形成される。そのような材料としては、ガラス板、プラスチックボード、プラスチックフィルム (偏光フィルム、位相差フィルム、レンズシートを含む、またガスバリア層や硬質合成樹脂からなるハードコート層を有するものも含む) を例示することができる。

【0047】そして、透明基板 31 と 41 の間のスペースには、液晶材料 LC が封入されている。液晶材料 LC としては、その駆動モードに応じて、ネマチック液晶、

強誘電性液晶、半強磁性液晶、コレステリック液晶、スメクチック液晶、ホメオトロピック液晶等、あるいはこれら液晶が高分子物質中に分散されたタイプのもののいずれもが使用できる。また、液晶表示装置の駆動モードは、ツイステッドネマチック(TN)モード、スーパーツイステッドネマチック(STN)モード、電界制御複屈折率(ECB)モード、複屈折率ツイステッドネマチック(BTN)モード、光学補償ベンド(OCB)モード、ゲスト・ホストモードなどであり得る。なお、光透過時(ノーマリーホワイトのTN、STNの場合には、電圧オフ時)には、液晶は、透明基板の屈折率(通常、約1.5)に近い屈折率(たとえば、1.5ないし1.6)を有することが好ましい。液晶材料がそのような屈折率を有すると、それに進入した光が屈折・反射することなく液晶層LC中を透過できるからである。

【0048】図4は、反射型液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。図4に示す透過型液晶表示装置50は、スペーサSPにより所定の間隔をもって対向配置された一対の基板51および61を有する。基板51は、観察者側に位置し、透明である。基板51は、その背面側に位置し、透明であっても、不透明であってもよい。

【0049】観察者側透明基板51の基板61と対面する面上には、光散乱膜52を介して所定の間隔をもって形成されたストライプ状の透明電極53<sub>1</sub>~53<sub>n</sub>。(以下、これらを総称して透明電極53ということがある)が形成され、その上には配向膜54が形成されている。

【0050】透明基板51のもう一方の面には、偏光膜55が設けられ、その上には光散乱膜56が形成されている。透明基板51は、図3に示す液晶表示装置における透明基板31および41と同様の材料で形成することができる。

【0051】背面側基板61の透明基板51と対面する面上には、所定の間隔をもって、透明電極53の延出方向と直交する方向に延出する複数のストライプ状光反射性電極(図4では1つの反射性電極しか見えない)62が形成され、その上には配向膜63が形成されている。光反射性電極62の液晶セルから基板61上に延在する部分には、液晶駆動用ICチップCPが設けられている。

【0052】背面側基板61は、透明である場合には、図1に示す液晶表示装置30における透明基板31および41と同様の材料で形成できるが、正反射光を低減させるために、当該材料の表面に凹凸処理を施したり、光散乱層を形成して不透明にすることが好ましい。光散乱層としては、合成樹脂(通常、1.3ないし1.7の屈折率を有する)にこれと異なる屈折率を有する透明粉末を分散させた材料で形成することができる。透明粉末は平均粒径が光の波長以下であるものであって、例えば、顆粒状樹脂粉末(例えば、フッ素樹脂のマイクロカプセル)のほか、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化

鉛、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化トリウム、酸化セリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム等の無機粉末を例示することができる。透明粉末としては、酸化セリウム、フッ化カルシウム、およびフッ化マグネシウムが好ましい。

【0053】基板51と61の間のスペースには、透過型液晶表示装置30に関して説明したものと同様の液晶材料LCが封入されている。液晶表示装置の駆動モードは、TN、STN、BTN、OCB、ゲスト・ホスト等の各モードであり得る。同様に、光透過時(ノーマリーホワイトのTN、STN液晶の場合には、電圧オフ時)には、液晶は、透明基板の屈折率(通常、約1.5)に近い屈折率(たとえば、1.5ないし1.6)を有することが好ましい。液晶材料がそのような屈折率を有すると、それに進入した光が屈折・反射することなく液晶層LC中を透過できるからである。

【0054】さて、本発明の多層導電膜10は、図2に示す保護膜21で保護されている形態または保護されていない形態のいずれにあっても、図3および図4の液晶表示装置のいずれにおいても、透明電極34、42、および/または53として使用することができる。その場合、多層導電膜10は、透明であることが必要であることから、上に述べたように、銀系薄膜11は、20nm以下の厚さを有することが好ましい。

【0055】また、一般に、カラーフィルターCFや透明基板31、41、51の屈折率はほぼ1.5であり、液晶材料LCの屈折率は1.5ないし1.6であるので、多層導電膜10の屈折率をそれらの屈折率に近いものとして反射率を低下させ、透過率を増大させるために、銀系薄膜11の厚さは、17nm以下、特に4ないし17nmとすることがより一層好ましい。

【0056】図7は、図5に関して説明した多層導電膜と同様の構成であるが、透明酸化物薄膜12、13の屈折率を2.3とし、第1の透明酸化物薄膜12の厚さを35nm、第2の透明酸化物薄膜13の厚さを37nm、その上に形成されるポリイミド配向膜の厚さを40nm、液晶の屈折率を1.5としたとき、銀系薄膜11の厚さを9nm(曲線a)、11nm(曲線b)、13nm(曲線c)、15nm(曲線d)および17nm(曲線e)と変えた場合の多層導電膜の透過率(T)および反射率(R)をシミュレートした結果を示す。図において、曲線を表示する符号に添えられている括弧内の記号Tは透過率を、記号Rは反射率を表わす。図7からわかるように、銀系薄膜の厚さが17nm以下では、透過率が90%以上であって、それに対応して反射率が低い。銀系薄膜の厚さが17nmを超えると、光の波長550nmでの透過率は90%を下回る傾向にある。なお、銀系薄膜の厚さが4nm未満であると、その成膜時に島状となるので好ましくない。

【0057】加えて、銀系薄膜11は、銀と0.1ない

し3原子%の銅または金との合金で形成されることが好ましい。銅または金をこのような割合で添加すると、短波長光の透過率が増大する。

【0058】図8は、厚さ1mmの水晶基板上に厚さそれぞれ40nmの0.1原子%の銅添加銀薄膜(AgCu<sub>0.1</sub>)、3原子%の銅添加銀薄膜(AgCu<sub>3</sub>)および銀薄膜を形成し、その分光透過率(T)を測定した結果を示す。この図からわかるように、銀に0.1~3原子%の銅を添加すると、400nm未満の短波長光の透過率が、銀のみの場合に比べて有意に増大する。

【0059】図9は、種々の割合(原子%)で銅を銀に添加して作製した銀系薄膜の面積抵抗率を示す。この図に示すように、銅の添加量が増加するにつれその面積抵抗は増大するが、銅の添加量が3原子%のとき、膜厚10nmの銀-銅合金の面積抵抗は約5Ω/□であり、膜厚15nmの銀-銅合金の面積抵抗は約3Ω/□であり、この程度の銅含有量の場合には、導電性は十分である。

【0060】なお、銅の代りに金を用いた場合も図8および図9に示すものと同様の結果が得られている。また、短波長光および長波長光の透過率を増大させるために透明酸化物薄膜12、13は、2.1以上の屈折率を有することが好ましい。このような高い屈折率を持つためには、透明酸化物薄膜を構成する第2の金属酸化物材料として、セリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウムおよび/またはタンタルの酸化物を使用することが好ましい。そのような第2の金属酸化物材料としては、セリウムおよびチタンの酸化物が特に好ましい。一例を挙げると、セリウムをそれぞれ20原子%、30原子%、および40原子%の割合で含む透明酸化物薄膜の屈折率は、それぞれ、2.17、2.24および2.30となる。なお、第2の金属酸化物材料の金属原子が、10原子%以上含まれると、透明酸化物薄膜がアモルファスまたはアモルファス様形態となり、良好な精度をもってパターンニングすることができるとともに、光学的に等方性となるため偏光面を維持することができる。

【0061】図10は、本発明の多層導電膜が膜厚40nmのポリイミド配向膜を介して液晶材料(屈折率1.5と想定)と接触すると仮定した場合の本発明の多層導電膜の透明酸化物薄膜の屈折率と光透過率および反射率との計算された関係を示す。この場合、透明酸化物薄膜の厚さを最適化した。図10において、曲線aは屈折率が2.0の場合を、曲線bは屈折率が2.1の場合を、曲線cは屈折率が2.2の場合を、曲線dは屈折率が2.3の場合を、曲線eは屈折率が2.4の場合を示す。図10において、各曲線を示す符号の次の括弧内の記号Tは、透過率を、記号Rは反射率を示す。図10からわかるように、透明酸化物薄膜の屈折率が2.1以上であると、透過率が向上し、反射率も低下する。

【0062】本発明の多層導電膜10を図4に示す反射

型液晶表示装置の反射性電極62として利用する場合、多層導電膜10は、良好な光反射性を示すために、上にも述べたように、50nm以上の厚さを有する銀系薄膜11を備えることが好ましい。そして、図6に関して説明したように、銀系薄膜11は、200nm以下の厚さを有することが好ましい。その他の事項は、図1、図2および図4に関して説明した通りである。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例1

本実施例では、本発明の多層導電膜を有する透明電極板を作製した。

【0064】この透明電極板は、図1に示す構造を有し、厚さ0.7mmガラス基板SUB上に、順次積層された厚さ35nmの透明酸化物薄膜12と、厚さ14nmの銀薄膜11と厚さ35nmの透明酸化物薄膜13とからなる透明多層導電膜10を備えるものであった。

【0065】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)と酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)との混合酸化物で形成されており、酸化チタンの含有量は、金属元素換算(酸素原子をカウントしない)でチタ原子がインジウム原子の20原子%になる量である。

【0066】この透明多層導電膜は以下のような方法で成膜した。

<透明酸化物薄膜形成用ターゲットの調製>平均粒径がそれぞれ約2μmの酸化インジウム粉末と酸化チタン粉末との所定の割合の混合物にバインダーとして少量のパラフィンを添加して湿式ボールミルにより24時間粉砕・混合した。

【0067】ついで、この混合粉末を所定の金型に充填し、所定の形状に成形した後、乾燥して水分を除去した。この成形体を電気炉に入れ、酸素雰囲気下、1550℃で10時間焼成し、パラフィンを除去するとともに成形体を焼結させた。この焼結体を平面研削盤で研削し、ダイヤモンドカッターで整形し、所望のターゲットを得た。

<銀薄膜形成用ターゲットの調製>銀を溶解炉中で真空溶解し、水冷された金型中に注型し、3時間冷却した。得られた注型体の表面を平面研削盤で研削し、端面を整形し、所望のターゲットを得た。

<ガラス基板の洗浄>ガラス基板の表面をアルカリ系界面活性剤および水で順次洗浄した。これをDCマグネトロンスパッタリング装置の真空槽内に収容し、逆スパッタリングと呼ばれるプラズマ処理を施してさらに洗浄した。

<多層導電膜の作製>ガラス基板を真空槽中から取り出すことなく、このガラス基板を室温に維持した状態で、スパッタリング法によりまず上記透明酸化物ターゲット



を用いて透明酸化物薄膜 12 を、ついで、上記銀ターゲットを用いて銀薄膜 11 を、ついで上記透明酸化物ターゲットを再び用いて透明酸化物薄膜 13 を順次成膜した。

【0068】次に、透明酸化物薄膜 13 上に電極形状のレジスト膜を形成し、このレジスト膜から露出した部位を、硫酸 60.4 重量%および硝酸 3 重量%を含む混酸エッチング液により 30℃で約 40 秒間エッチングして上記 3 層の薄膜を互いに位置整合させた状態で電極形状にパターニングした。続いて、これに 220℃で 1 時間

のアニール処理を施して透明多層導電膜を形成した。【0069】こうして得られた透明多層導電膜の面積抵抗は約 2.7 Ω/□であった。また、その可視光透過率を下記表 1 に示す。比較のため、上記透明酸化物薄膜 12, 13 の代わりに I O 薄膜を適用した 3 層構造の透明多層導電膜についてその可視光透過率を併せて表 1 に示す。

【0070】実施例 1 の透明電極板を空气中で 8 週間間放置して観察したところ、透明多層導電膜 10 の表面に外観の変化はまったく観察されなかった。これに対し、上記透明酸化物薄膜の代わりに I O を適用した 3 層構造の透明多層導電膜においては、保存後 2 週間で多数のシミ

表 1 可視光の透過率 (%)

	波 長					
	450nm	500nm	550nm	600nm	650nm	700nm
実施例 1	95.4	97.5	95.8	93.0	89.5	81.0
実施例 2	95.3	97.4	95.5	93.1	89.7	81.4
比較例	96.2	97.0	95.1	90.4	82.9	73.7

#### 【0075】実施例 3

透明酸化物薄膜 12, 13 の組成を変えずに厚さをともに 39 nm とし、銀系薄膜 11 を銅を 0.4 原子%含有する銀-銅合金により厚さ 14 nm に形成した以外は実施例 1 と同様に基板上に透明多層導電膜を形成し、27

表 2 可視光の透過率 (%)

	波 長						
	400nm	450nm	500nm	550nm	600nm	650nm	700nm
実施例 3	81.9	93.9	97.0	97.5	95.6	92.6	85.8

【0077】以上のように、実施例 3 に係る透明多層導電膜は、短波長側の可視光線透過率が高く、全可視領域において均一な光線透過率を有すると共に極めて高い導電率を有し、しかも、耐湿性に優れていることが確認できた。

#### 【0078】実施例 4

本実施例では、本発明の多層導電膜を有する透明電極板を作製した。この透明電極板は、図 1 に示す構造を有

が発生した。

【0071】以上のように、本実施例に係る透明多層導電膜は、従来例に比較して長波長側の可視光線透過率が高く、全可視領域において均一で高い光線透過率を有すると共に極めて高い導電率を有し、しかも耐湿性に優れていることが確認できた。

#### 【0072】実施例 2

本実施例では、透明酸化物薄膜 12, 13 を酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) と酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) および酸化インジウムの混合酸化物で形成した以外は実施例 1 と同様にして透明電極板を作製した。金属元素換算 (酸素原子をカウントしない) で、酸化チタンの含有量はチタン原子がインジウム原子の 16 原子%となる量であり、酸化セリウムの含有量はセリウム原子がインジウム原子の 4 原子%となる量である。

【0073】得られた透明多層導電膜 10 の面積抵抗は約 2.7 Ω/□であった。その可視光透過率を表 1 に併せ示す。この透明電極板を空气中で 8 週間放置して観察したところ、実施例 1 と同様に透明多層導電膜の表面に外観の変化はまったく観察されなかった。

#### 【0074】

#### 【表 1】

表 1 可視光の透過率 (%)

0℃で 1 時間アニール処理を行った。こうして得られた透明多層導電膜の面積抵抗は約 2.8 Ω/□であった。また、その可視光透過率を下記表 2 に示す。

#### 【0076】

#### 【表 2】

表 2 可視光の透過率 (%)

し、厚さ 0.7 mm のガラス基板 SUB 上に順次積層された厚さ 39 nm の透明酸化物薄膜 12 と、厚さ 10 nm の銀合金薄膜 11 と厚さ 39 nm の透明酸化物薄膜 13 とからなる透明多層導電膜 10 を備えたものである。

【0079】透明酸化物薄膜 12, 13 は、いずれも、酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) と酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) および酸化インジウムの混合酸化物で形成されており、金属元素換算で (酸素原子をカウントしない) で、酸化チ

タンの含有量はチタン原子がインジウム原子の19原子%になる量であり、酸化セリウムの含有量はセリウム原子がインジウム原子の1原子%となる量である。また、銀合金銀系薄膜11は銅を0.3原子%含有する銀-銅合金で形成した。

【0080】この透明多層導電膜10は実施例1と類似の方法で形成されたものであり、270℃で1時間のアニール処理を施した後の面積抵抗は約4.6Ω/□であった。また、その可視光線透過率を測定したところ、波長400~700nmの可視領域の全域に亘って90%以上の高い光透過率を示し、特に銀単体の薄膜を利用した場合に較べて、500nm以下の短波長側と550nm以上の長波長側の双方において著しくその光透過率が増大していることが確認できた。

#### 【0081】実施例5

本実施例では、本発明の多層導電膜を有する透明電極板を作製した。この透明電極板は、図1に示す構造を有し、厚さ0.7mmのガラス基板SUB上に、順次積層された厚さ33nmの透明酸化物薄膜12と、厚さ15nmの銀系薄膜11と、厚さ34nmの透明酸化物薄膜13とからなる透明多層導電膜10を備えている。

【0082】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、金属元素換算（酸素原子をカウントしない）で、セリウム原子がインジウム原子の30原子%になる割合で酸化

セリウムを酸化インジウムに加えた混合酸化物とした。また、銀系薄膜11は、金を1.0原子%含有する銀-金合金で形成した。

【0083】この透明多層導電膜は実施例1と類似の方法により作製し、220℃、1時間のアニール処理を施した。こうして得られた透明多層導電膜10の面積抵抗は約2.9Ω/□であった。また、その可視光透過率を図11に示す。

【0084】このパターン形成した透明多層導電膜10を60℃、相対湿度95%の条件下で500時間保持した後、表面観察をしたが、何ら外観変化を生じるものではなかった。なお、この混合酸化物による透明多層導電膜の屈折率を測定したところ2.24であった。

#### 【0085】実施例6

実施例5と同構成、同製法にて、図1に示す構造の透明多層導電膜10をガラス基板SUB上に形成した。ただし、銀系薄膜11の膜厚は15nmと同じであるが、銀系薄膜11を構成する銀-金合金中の金の割合を0.1から4原子%まで変化させた。各透明多層導電膜の面積抵抗値および610nmにおける光透過率を表3に示す。なお、面積抵抗値および光透過率は220℃で1時間のアニール処理後に測定した値である。

#### 【0086】

【表3】

	金の添加量 (原子%)							
	0.1	0.2	0.4	0.8	1.5	2.5	4.0	0
面積抵抗 (Ω/□)	2.81	2.83	2.82	2.85	3.28	4.13	4.94	2.81
光透過率 (%) (610nm)	93.0	92.8	92.5	92.5	92.4	90.7	89.2	92.6

【0087】表3に示したように金を4原子%添加した銀合金で形成した銀系薄膜11を有する透明多層導電膜においても4.9Ω/□という極めて低い面積抵抗値を示している。220℃で1時間のアニール処理後の各々の透明多層導電膜の光透過率は、545nm（緑色）の波長にていずれも90%以上であった。610nm（赤色）の波長では、金を4原子%添加したもので、89%と光透過率が少し低下している。光透過率の点からも、4原子%を越える金の添加は、あまり好ましいものではない。

【0088】また、各透明多層導電膜を60℃、相対湿度95%の高温高湿雰囲気下で保管し、200時間後の外観変化を観察したところ、いずれにもシミ発生なく良好であった。また、500時間同条件で保管した各々の透明多層導電膜の外観をみたところ、0.4原子%以上の割合で金を添加したものには外観変化がなかった。0.1原子%、0.2原子%の金を添加したものには微かなシミが発生していた。いずれも銅を添加した銀銅合金を銀系薄膜として有する多層導電膜より良好であった。

#### 【0089】実施例7

本実施例では、本発明の多層導電膜を有する透明電極板を作製した。この透明電極板は、図1に示す構造を有し、厚さ0.7mmガラス基板SUB上に順次積層された厚さ39nmの透明酸化物薄膜12と、厚さ15nmの銀薄膜11と厚さ40nmの透明酸化物薄膜13とからなる透明多層導電膜10を備え、実施例1と類似の方法で作製した。

【0090】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、金属元素換算（酸素原子をカウントしない）でインジウム66原子%、セリウム32.5原子%、スズ1.0原子%およびチタン0.5原子%の割合で含有する混合酸化物で形成した。また、銀系薄膜11は、銀98.4原子%、金0.8原子%および銅0.8原子%からなる銀-金-銅三元合金で形成した。

【0091】この透明多層導電膜は、220℃で1時間のアニール処理後、2.8Ω/□の面積抵抗を示し、550nmでの光透過率は約97%であった。また、この透明多層導電膜を60℃、相対湿度95%の高温高湿条件下で200時間保管したところ、シミの発生がなく、

良好な外観を呈した。

【0092】このように銀系薄膜を銀-金-銅三元合金で形成した多層導電膜は、その金と銅との合計量に相当する量の金を含有する銀-金二元合金で銀系薄膜を形成した多層導電膜に比べて、より低い面積抵抗を示す傾向にあるとともに、耐湿性も向上する傾向にある。また、金は、銀よりも100倍程度高価であるため、金の添加量を低くし、コストを低減することもできる。

#### 【0093】実施例8

本実施例では、本発明の多層導電膜を有する透明電極板10を作製した。この透明電極板は、図2に示す構造を有し、厚さ0.77mmのガラス基板SUB上に、各々位置整合して電極形状に積層された厚さ40nmの透明酸化物薄膜12と、厚さ14nmの銀薄膜11と、厚さ40nmの透明酸化物薄膜13とからなる複数の透明多層導電膜10を備え、このすべての透明多層導電膜10を

一様に被覆してその表面および側端面を保護する厚さ40nmの電気絶縁性の防湿性透明薄膜21を有する。

【0094】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、金属元素換算（酸素原子をカウントしない）で、ジルコニウム元素が10原子%になる割合で酸化ジルコニウムを酸化インジウムに加えた混合酸化物とした。また、上記防湿性透明薄膜21は酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）で形成されている。各透明多層導電膜（透明電極）10は、幅200 $\mu\text{m}$ を有するストライプ形状を有し、ピッチ210 $\mu\text{m}$ 、間隔10 $\mu\text{m}$ で形成されている。

【0095】この透明電極板は、実施例1の手法に準じて基板SUB上に透明酸化物薄膜12、銀系薄膜11および透明酸化物薄膜13を形成し、ストライプパターンにエッチングした後、防湿性透明薄膜21を成膜して形成した、続いて、200℃で30分のアニール処理を施した。なお、各透明電極は、幅20nm以下の微細幅部位を有するものであった。

【0096】得られた透明電極の面積抵抗は約2.8 $\Omega/\square$ であった。この透明電極板を空気中で1ヶ月間放置して観察したところ、透明電極の表面に外観の変化はまったく観察されなかった。

【0097】なお、比較のため、ガラス基板上に銀薄膜を成膜し、これを空気中で1ヶ月間放置したところ、表面が変色し、多数のシミが観察された。このように、銀系薄膜の経時劣化が防止されてその保存安定性が向上するため、空気中のイオウ化合物や水分に起因した表示欠陥のない液晶表示装置等を安定して製造できる効果を有している。

#### 【0098】実施例9

本実施例では、図3に示す透過型液晶表示装置を作成した。透明電極42ないし42aは、それぞれ、幅100 $\mu\text{m}$ のストライプ形状を有し、ピッチ110 $\mu\text{m}$ で設けられている。また、透明電極34は、幅320 $\mu\text{m}$ のストライプ形状を有し、カラーフィルタCF上にピッチ

330 $\mu\text{m}$ で、透明電極42の延出方向と直交する方向に延出している。なお、各透明電極は、幅20nm以下の微細幅部位を有するものであった。

【0099】透明電極34および42は、いずれも、膜厚38nmの透明酸化物薄膜12、膜厚14nmの銀系薄膜11および膜厚41nmの透明酸化物薄膜13からなる。

【0100】透明酸化物薄膜12、13の屈折率は2.2であり、いずれも、酸化インジウムと酸化セリウムとの混合酸化物からなり、その組成はインジウムとセリウムとの金属原子換算でセリウムが25原子%である。銀系薄膜11は、銅を0.8原子%含有する銀-銅合金で形成されている。

【0101】これら透明電極34、42は、実施例1と同様の手法により作製され、エッチングされて形成されており、液晶セルに組む前に、220℃で1時間のアニール処理が施されており、その時の面積抵抗率は約3 $\Omega/\square$ であった。

【0102】比較例として、本実施例と同じ膜厚にて、ITO（屈折率約2）の透明酸化物薄膜による3層構成の透明電極を用いた液晶表示装置との明るさを比較したところ、本実施例の方がおよそ10%明るく表示品位の高いものであった。

【0103】さらに、本実施例の透明電極は経時変化もなく、また、液晶駆動の点でも従来のITO単層の透明電極（8 $\Omega/\square$ ）と比較すると、クロストークもなく、きわめて高い表示品位であった。

#### 【0104】実施例10

この実施例では、光反射性電極板を作製した。この光反射性電極板は、図1に示す構造を有し、厚さ0.7mmのガラス基板SUB上に順次積層された厚さ10nmの透明酸化物薄膜12、厚さ120nmの銀系薄膜11および厚さ70nmの透明酸化物薄膜13からなる光反射性導電膜（電極）10を備えている。

【0105】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、酸化ジルコニウムを含有する酸化インジウムの薄膜で形成され、酸化ジルコニウムの含有量は、金属元素換算（酸素原子をカウントしない）で、ジルコニウム原子がインジウム原子に対し20原子%となる量である。また、銀系薄膜11は銅を1原子%含有する銀-銅合金で形成されている。

【0106】実施例1の手法に準じて透明酸化物薄膜12、銀系薄膜11および透明酸化物薄膜13を形成し、エッチングした後、220℃で1時間のアニール処理を施した。

【0107】こうして得られた光反射導電膜の分光反射率についてアルミニウムの光反射率を100%として比較し、その結果を図12に示す。比較のため、上記銀系薄膜として銅を含有しない銀単独の薄膜を使用して光反射性導電膜を作成した。この光反射性導電膜は、可視領

域のほぼ全域でアルミニウムより高い光反射率を示すものの、450nm程度の短波長側の可視領域において86%程度の低い光反射率を示した。

【0108】これに対し、銅を添加した銀合金の薄膜を使用した本実施例の光反射性導電膜は、図12に示すように450nm程度の低波長側の可視領域においてもアルミニウムより高い光反射率を示しており、全可視領域において均一で高い光反射率を有することが確認できた。

【0109】本実施例に係る光反射性導電膜を空気中で2ヶ月間放置してその光反射特性の変化を検査した。この結果、銀系薄膜の表面に外観上の変化はまったく観察されず、また光反射率の変化もなかった。

【0110】実施例11

透明酸化物薄膜12、13として酸化チタンを含有する酸化インジウム薄膜を使用し、銀系薄膜として、種々の量の銅を含有する銀-銅合金薄膜を使用した点を除き、実施例10と同様に光反射性導電膜をガラス基板作製した。透明酸化物薄膜12、13における酸化チタンの含有量は、チタン原子がインジウム原子に対し20原子%となる量である。

【0111】こうして得られた種々の光反射性導電膜について450nmの可視光に対する光反射率をそれぞれ測定した。この結果を図13に示す。図13から、450nm程度の短波長側の可視光反射率は上記銅の含有率によって変動し、アルミニウムの光反射率を100%として比較した場合、銅の含有率0%でアルミニウムの光反射率の約86%、銅の含有率0.1原子%で約97%、銅の含有率1ないし3原子%で最高値102~104%程度に達し、銅の含有率7原子%で約97%まで低下することが確認できた。

【0112】実施例12

この実施例では、実施例10と同様に、光反射性電極板を作製した。この光反射性電極板は、図2に示す構造を有し、厚さ0.7mmのガラス基板SUB上に、各々位置整合して電極形状に積層された厚さ10nmの透明酸化物薄膜12と厚さ120nmの銀からなる光反射性銀系薄膜11および厚さ70nmの透明酸化物薄膜13とからなる複数の多層光反射性導電膜10、およびこれら多層光反射性導電膜10を一様に被覆してその表面及び側端面を保護する厚さ35nmの防湿性透明薄膜21を備える。

【0113】透明酸化物薄膜12、13は、いずれも、金属元素換算（酸素原子をカウントしない）で、ジルコニウム原子が3原子%となる割合でジルコニウム酸化物を酸化インジウムに添加した混合酸化物で形成されている。また、防湿性透明薄膜12は酸化ケイ素で形成されている。各光反射性電極は、幅200μmのストライプ形状を有し、ピッチ210μm、間隔10μmで配置されている。なお、各光反射性電極は、液晶駆動用ICの

実装のための配線パターンである幅20nm以下の微細幅部位を有するものであった。

【0114】この光反射性電極は、実施例1の手法に準じて透明酸化物薄膜12、銀系薄膜11および透明酸化物薄膜13を準じ形成し、エッチングによるパターンニングを行った後、防湿性透明薄膜21を成膜し、続いて、220℃で30分のアニール処理を施して形成した。

【0115】こうして得られた光反射性電極板を空気中で1ヶ月間放置してその光反射特性の変化を検査した。この結果、光反射性銀薄膜11の表面に外観の変化はまったく観察されず、また光反射率の変化もなかった。

【0116】実施例13

この実施例では、図4に示す構造の反射型液晶表示装置を作製した。この液晶表示装置において、透明電極53、ないし53<sub>n</sub>は、それぞれ、幅100μmのストライプ形状を有し、光散乱膜52上にピッチ110μmで配置されている。また、各光反射性電極62は、幅320μmのストライプ形状を有し、ピッチ330μmで、透明電極53の延出方向と直交する方向延出している。なお、透明電極53および光反射性電極62は、それぞれ、幅20nm以下の微細幅部位を有するものであった。

【0117】透明電極53は、膜厚40nmの透明酸化物薄膜12と膜厚15nmの銀系薄膜11と膜厚40nmの透明酸化物薄膜13からなる。光反射性電極62は、ガラス基板である背面基板61に接する膜厚10nmの透明酸化物薄膜12と膜厚150nmの銀系薄膜11と膜厚40nmの透明酸化物薄膜13からなる。

【0118】透明電極53、光反射性電極62のいずれにおいても透明酸化物薄膜12、13は、酸化セリウムを金属元素換算で30原子%含む酸化インジウムとの混合酸化物であり、屈折率は2.24であった。透明電極53、光反射性電極62のいずれにおいても、銀系薄膜11は、銅を0.8原子%含有する銀-銅合金で形成された。

【0119】比較例として、面積抵抗8Ω/□、膜厚240nmのITOにより電極53および62を形成し、かつ、背面基板61の裏面（外側）にアルミニウムの反射板設けた以外は、本実施例と同様の液晶表示装置を作製した。本実施例および比較例の液晶表示装置の明るさを比較したところ、本実施例の方がおよそ10%明るく、表示品質の高いものであった。また、比較例の表示装置では、表示文字にシャドーイングが観察されたが、本実施例の表示装置ではシャドーイングは全く観察されなかった。また、比較例の表示装置では、表示文字がアルミニウム反射板に映り、文字が二重に見えたが、本実施例の表示装置では、そのような現象は生じなかった。

【0120】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、薄膜で良好な導電性を示し、しかも経時劣化が少なく保存

安定性に優れた導電膜を備えた電極板およびこれを用いた液晶表示装置が提供される。この電極板は、液晶表示装置の透明電極板ばかりでなく光反射性電極板としても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】基板上に形成された本発明の多層導電膜の断面図。

【図 2】保護膜で保護された形態の本発明の多層導電膜の断面図。

【図 3】本発明の多層導電膜が適用され得る透過型液晶表示装置を概略的に示す断面図。

【図 4】本発明の多層導電膜が適用され得る反射型液晶表示装置を概略的に示す断面図。

【図 5】本発明の多層導電膜における銀系薄膜の厚さと当該多層導電膜の光透過率および光反射率との関係を示すグラフ図。

【図 6】本発明の多層導電膜における銀系薄膜の厚さと当該多層導電膜の光透過率および光反射率との関係を示す別のグラフ図。

【図 7】本発明の多層導電膜における銀系薄膜の厚さと当該多層導電膜の透過率および反射率との関係を示すさらに別のグラフ図。

【図 8】銀系薄膜に添加された銅の量と多層導電膜の光

透過率との関係を示すグラフ図。

【図 9】銀系薄膜に添加された銅の量と多層導電膜の面積抵抗率との関係を示すグラフ図。

【図 10】透明酸化物薄膜の屈折率と多層導電膜の光透過率および光反射率との関係を示すグラフ図。

【図 11】本発明の実施例で製造された多層導電膜の光透過率を示すグラフ図。

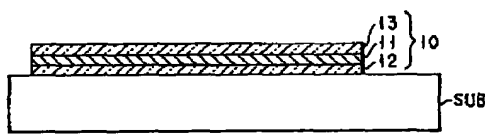
【図 12】本発明の他の実施例で製造された多層導電膜の光透過率を示すグラフ図。

【図 13】本発明のさらに他の実施例で製造された多層導電膜のベース導電膜に添加された銅の量と光反射率との関係を示すグラフ図。

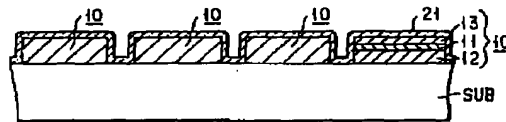
【符号の説明】

- 11…銀系薄膜
- 12, 13…透明酸化物薄膜
- 21…防湿性透明薄膜
- 31, 41, 51, 61, SUB…基板
- 34, 42<sub>1</sub> ~ 42<sub>n</sub>、53<sub>1</sub> ~ 53<sub>n</sub>…透明電極
- 36, 44, 55…偏光膜
- 52, 56…光散乱膜
- 62…光反射性電極
- CF<sub>1</sub> ~ CF<sub>n</sub>…カラーフィルター
- LC…液晶材料

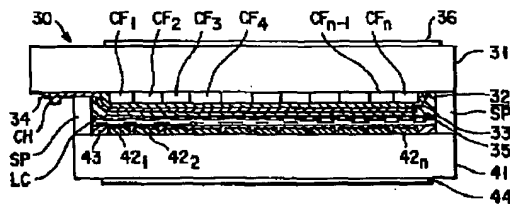
【図 1】



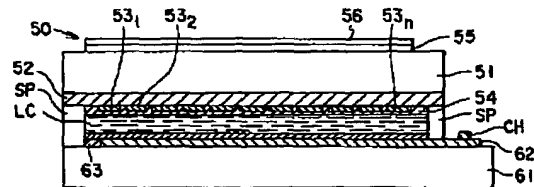
【図 2】



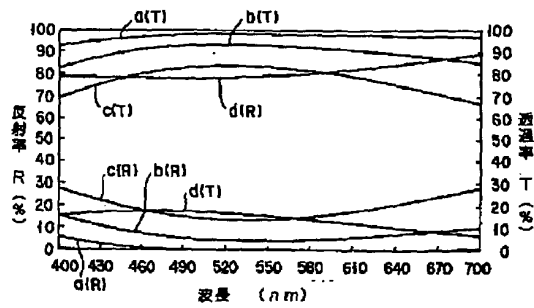
【図 3】



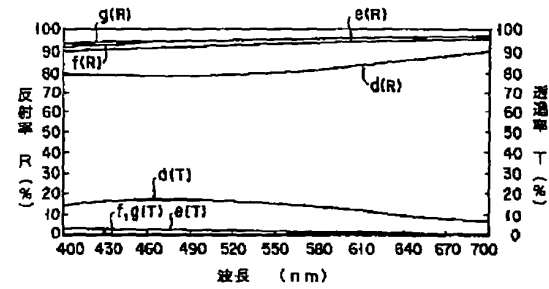
【図 4】



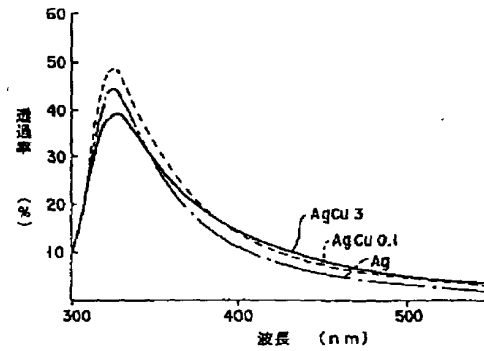
【図5】



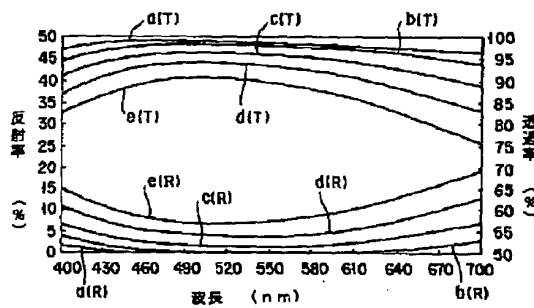
【図6】



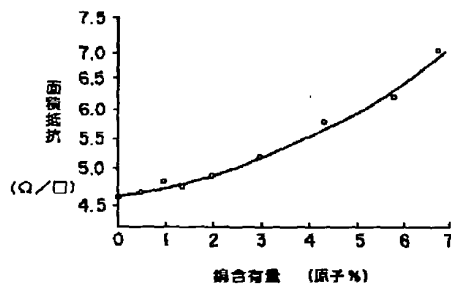
【図8】



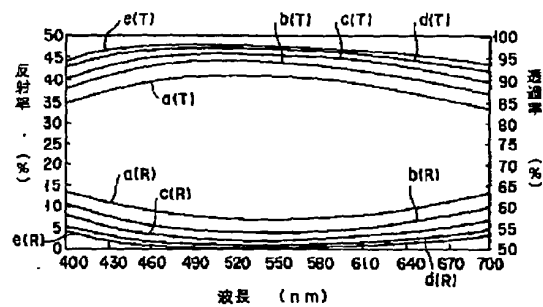
【図7】



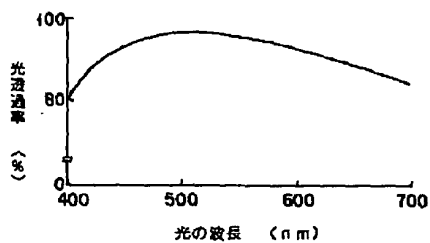
【図9】



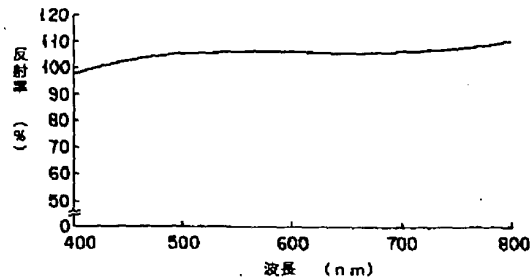
【図10】



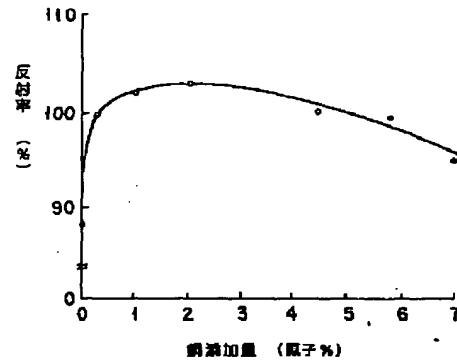
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/08			C 2 3 C 14/08	D
				N
G 0 2 F 1/1343			G 0 2 F 1/1343	
(31)優先権主張番号	特願平7-223403	(72)発明者	今吉 孝二	
(32)優先日	平7(1995)8月31日		東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内	
(33)優先権主張国	日本(JP)			
(31)優先権主張番号	特願平7-223405	(72)発明者	洞地 克敬	
(32)優先日	平7(1995)8月31日		東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内	
(33)優先権主張国	日本(JP)			